



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M 8/10, 8/02, C23C 14/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/39398 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. August 1999 (05.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00108 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Januar 1999 (14.01.99) (30) Prioritätsdaten: 198 03 132.7 28. Januar 1998 (28.01.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Leo-Brandt-Strasse, D-52425 Jülich (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOHLE, Hendrik [DE/DE]; Cäcilienstrasse 53a, D-52249 Eschweiler (DE). (74) Anwälte: HUBLE, Kai usw.; Bungartz, Hublé & Partner, Eupener Strasse 161a, D-50933 Köln (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

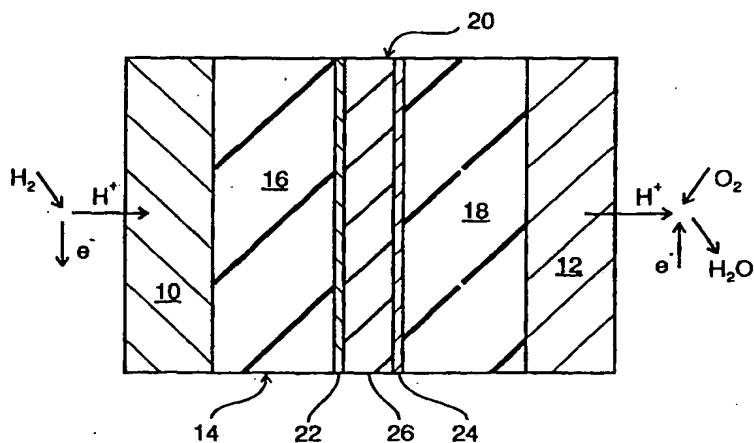
(54) Title: FUEL CELL WITH A PROTON CONDUCTING ELECTROLYTE

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLE MIT EINEM PROTONENLEITFÄHIGEN ELEKTROLYTEN

(57) Abstract

Existing fuel cells with proton conducting electrolyte use a membrane made of perfluorinated plastic material as electrolyte and are powered using hydrogen or methanol as fuel. One disadvantage is that said electrolyte membrane allows both the protons and the fuel to pass through resulting in a loss in fuel cell efficiency. Migration of the fuel molecules through the electrolyte (14) from the anode side to the cathode side is prevented in such a way that the fuel cell exhibits a hydrogen permeable barrier layer composite (20) comprising two outer layers (22, 24) and a central layer (26) arranged between the latter. Each outer layer is made of palladium and/or a palladium alloy and the central layer is made of niobium and/or tantalum and/or an alloy based on one of said metals. Palladium, niobium and tantalum exhibit high atomic hydrogen diffusibility but are impermeable to larger atoms and molecules.

The barrier layer composite separates the anode gas space from the cathode gas space in such a way that the fuel cannot migrate through the electrolyte to the cathode side.



(57) Zusammenfassung

Bekannte Brennstoffzellen mit protonenleitfähigem Elektrolyten verwenden als Elektrolyt eine Membran aus perfluoriertem Kunststoff und werden mit Wasserstoff oder Methanol als Brennstoff betrieben. Ein Nachteil ist, daß diese Elektrolytmembran nicht nur die Protonen durchläßt, sondern auch den Brennstoff. Folglich sinkt der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle. Die Wanderung der Brennstoffmoleküle von der Anodenseite zur Kathodenseite durch den Elektrolyten (14) hindurch wird dadurch verhindert, daß die Brennstoffzelle einen wasserstoffdurchlässigen Sperrschichtverbund (20) aufweist, der zwei Außenschichten (22, 24) und eine zwischen diesen angeordnete Kernschicht (26) umfaßt, daß jede Außenschicht aus Palladium und/oder einer Palladium-Legierung besteht, und daß die Kernschicht aus Niob und/oder Tantal und/oder einer Legierung auf Basis eines dieser Metalle besteht. Palladium, Niob und Tantal weisen ein hohes Diffusionsvermögen für atomaren Wasserstoff auf, sind aber für größere Atome und Moleküle undurchlässig. Der Sperrschichtverbund trennt den Anodengasraum so vom Kathodengasraum, daß der Brennstoff nicht durch den Elektrolyten zur Kathodenseite wandern kann.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina-Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

BRENNSTOFFZELLE MIT EINEM PROTONENLEITFÄHIGEN ELEKTROLYTEN

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit einem protonenleitfähigen Elektrolyten, einer Anode und einer Kathode.

5 In Brennstoffzellen wird die in dem Brennstoff gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Als Brennstoff kommt beispielsweise reiner Wasserstoff, Methanol oder Erdgas zum Einsatz, und der Brennstoff reagiert in der Brennstoffzelle mit dem Oxidans, meist reinem oder dem in Luft enthaltenen Sauerstoff. Bei dieser Reaktion wird neben elektri-

10 schem Strom und Wärme auch noch Wasser erzeugt, bei den kohlenstoffhaltigen Brennstoffen zudem Kohlendioxid. Brennstoff und Oxidans werden zusammen als Betriebsmittel bezeichnet.

Die einzelne Brennstoffzelle weist eine Anode und eine Kathode auf, zwischen denen der Elektrolyt angeordnet ist. Der Brennstoff wird dem vor der Anode

15 liegenden Anodengasraum, das Oxidans dem vor der Kathode liegenden Kathodengasraum der Brennstoffzelle kontinuierlich zugeführt, die Reaktionsprodukte werden kontinuierlich abgeführt. Die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen werden gewöhnlich anhand des verwendeten Elektrolyten eingeteilt. Elektrolyten, die für Protonen leitfähig sind, werden in Brennstoffzellen einge-

20 setzt, bei denen an der Anode aus dem Brennstoff Protonen unter Freisetzung von Elektronen abgespaltet werden. Die Protonen wandern durch den protonenleitfähigen Elektrolyten zu der Kathode, wo sie mit dem Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu Wasser reagieren.

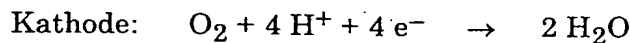
Ein Beispiel für derartige Brennstoffzellen ist die sogenannte Polymermembran-Brennstoffzelle, die als Elektrolyt eine Membran aus perfluoriertem

25 Kunststoff verwendet. Derzeit werden überwiegend semipermeable Membranen auf der Basis von Poly(perfluoralkylen)sulfonsäure, wie zum Beispiel Nafion® R 117 von Du Pont eingesetzt. Zur Herstellung der Brennstoffzelle wird die eine

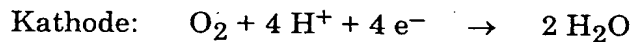
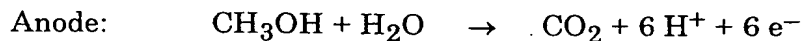
- 2 -

Fläche der Elektrolytmembran mit dem Anodenmaterial, das in der Regel Platin oder eine Platin-Ruthenium-Legierung ist, und die gegenüberliegende Fläche mit dem Kathodenmaterial, das bevorzugt Platin ist, beschichtet.

Die Polymermembran-Brennstoffzelle kann mit Wasserstoff oder Methanol betrieben werden. Bei Verwendung von Methanol wird sie dann auch als Direkt-Methanol-Brennstoffzelle bezeichnet. Die Elektrodenreaktionen der mit Wasserstoff betriebenen Polymermembran-Brennstoffzelle lauten:



Die Elektrodenreaktionen der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle lauten:



Ein Nachteil dieser bekannten Polymermembran-Brennstoffzellen besteht darin, daß die Elektrolytmembran nicht nur die Protonen durchläßt, sondern auch, allerdings in geringerem Umfang, den Brennstoff, also den molekularen Wasserstoff (H_2) oder die Methanolmoleküle (CH_3OH). Dies führt zu einer Verringerung des Wirkungsgrads der Brennstoffzelle. Bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle wird dieser unerwünschte Effekt noch dadurch verschlimmert, daß auch das sowohl auf Anoden- als auch Kathodenseite vorhandene Wasser (H_2O) in die Nafion-Folie eindringt, so daß diese aufquillt und noch mehr Methanol durchläßt.

Es ist Aufgabe der Erfindung, bei einer Brennstoffzelle der eingangs genannten Art die Wanderung des Brennstoffs von der Anodenseite zur Kathodenseite durch den protonenleitfähigen Elektrolyten hindurch zu verhindern.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Brennstoffzelle wenigstens einen wasserstoffdurchlässigen Sperrschichtverbund aufweist, der zwei Außenschichten und eine zwischen diesen angeordnete Kernschicht umfaßt, daß jede Außenschicht im wesentlichen aus Palladium und/oder einer Legierung auf Basis von Palladium besteht, und daß die Kernschicht im wesentlichen aus Niob und/oder Tantal und/oder einer Legierung auf Basis eines dieser Metalle besteht.

Der erfindungsgemäße Sperrschichtverbund besteht im wesentlichen aus den Metallen Palladium, Niob und Tantal, die ein hohes Diffusionsvermögen für atomaren Wasserstoff aufweisen, andererseits aber für größere Atome und Moleküle, insbesondere molekularen Wasserstoff, Wasser und Methanol undurchlässig sind. Er dient dazu, den Anodengasraum von dem Kathodengasraum so zu trennen, daß der Brennstoff nicht durch den Elektrolyten von der Anodenseite zur Kathodenseite wandern kann. Die Aufnahme des Wasserstoffs in das Metallgitter erfolgt unter Metallhydrid-Bildung.

Dem dreischichtigen Aufbau liegen die folgenden Überlegungen zugrunde: Tantal weist ein Diffusionsvermögen für Wasserstoffatome auf, das über dem von Palladium liegt. Andererseits wird für den Übergang des Wasserstoffs aus der Gasphase in die Hydridphase bei Palladium eine niedrigere Energie benötigt als bei Tantal. Palladium ist allerdings teurer als Tantal. Diese Zusammenhänge gelten auch für Niob, das chemisch mit Tantal verwandt ist. Der erfindungsgemäße Sperrschichtverbund ist billiger als eine Diffusionsschicht, die überwiegend aus Palladium besteht, da die Außenschichten sehr dünn gemacht werden können, und er nimmt den Wasserstoff leichter auf als eine Diffusionsschicht, die überwiegend aus Tantal und/oder Niob besteht. Die beiden Außenschichten, die überwiegend aus Palladium bestehen, sorgen aufgrund der niedrigen Übergangsenergie für eine leichte Aufnahme des Wasserstoffs aus der Gasphase in die Außenschicht, der anschließende Übergang von der Außenschicht in die Kernschicht erfordert nur eine sehr viel niedrigere Energie als der Übergang aus der Gasphase in Tantal oder Niob. Da das Material der Kernschicht ver-

- 4 -

hältnismäßig billig ist, kann diese nahezu beliebig dick gemacht werden und somit für die Stabilität des Sperrschichtverbunds sorgen.

Vorteilhafte Ausbildungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

5 Für die Anordnung jedes Sperrschichtverbunds relativ zum Elektrolyten kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage.

10 Eine erste Variante besteht darin, daß der Elektrolyt zwei Lagen umfaßt, zwischen denen ein Sperrschichtverbund angeordnet ist. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß der Elektrolyt, der in seinem Inneren den Sperrschichtverbund enthält, genauso wie ein herkömmlicher Elektrolyt ohne Sperrschichtverbund mit den Elektrodenmaterialien beschichtet werden kann.

In einer zweiten Variante ist vorgesehen, ein Sperrschichtverbund zwischen einer der Elektroden und dem Elektrolyten angeordnet ist.

15 In einer dritten Variante ist vorgesehen, daß wenigstens eine der Elektroden als Sperrschichtverbund ausgebildet ist. So kann beispielsweise die Anode durch einen erfindungsgemäßen Sperrschichtverbund ersetzt werden, der ihre Funktion ausübt, so daß im Unterschied zu der ersten und zweiten Variante auf eine gesonderte, also zusätzlich zu dem Sperrschichtverbund vorhandene Anodenschicht verzichtet werden kann.

20 Der Sperrschichtverbund kann neben den erwähnten drei Schichten auch noch weitere Schichten aufweisen, die auf der Anoden- und/oder Kathodenseite zwischen der jeweiligen Außenschicht und der Kernschicht angeordnet sind. Das Material dieser zusätzlichen Zwischenschichten kann beispielsweise im Hinblick darauf ausgewählt werden, den Übergang des Wasserstoffs von der anodenseitigen Außenschicht in die Kernschicht bzw. von der Kernschicht in die
25 kathodenseitige Außenschicht zu erleichtern.

In einer ersten Alternative besteht die Zwischenschicht im wesentlichen aus einer Legierung, die im wesentlichen den Hauptbestandteil der benachbarten

Außenschicht und den Hauptbestandteil der Kernschicht enthält. Wenn also die beiden Außenschichten aus einer Palladiumlegierung und die Kernschicht aus einer Nioblegierung bestehen, dann kann beispielsweise zwischen jeder Außenschicht und der Kernschicht eine Zwischenschicht angeordnet sein, die im wesentlichen aus einer Palladium-Niob-Legierung besteht.

In einer zweiten Alternative besteht die Zwischenschicht im wesentlichen aus einer Mischung, die im wesentlichen das Material der benachbarten Außenschicht und das Material der Kernschicht enthält. Die Zwischenschicht kann also nicht nur als Legierung vorliegen, sondern auch in einer anderen, von dem eingesetzten Herstellungsverfahren abhängenden Form. Die Zwischenschicht kann beispielsweise durch Sputtering auf die Kernschicht aufgebracht werden, wobei für das Sputtering in einem ersten Schritt das Material der Kernschicht und in einem zweiten Schritt das Material der Außenschicht verwendet wird.

Eine dritte Alternative bezieht sich auf den Fall, daß die Kernschicht im wesentlichen aus Tantal und/oder einer Legierung auf Basis von Tantal besteht, und sie sieht vor, daß die Zwischenschicht im wesentlichen aus Niob und/oder Vanadium und/oder einer Legierung auf Basis eines dieser Metalle und/oder einer Palladium-Tantal-Legierung besteht. Die Zwischenschicht kann folglich Metalle aufweisen, die nicht in der Kernschicht und der Außenschicht enthalten sind.

Vorteilhafterweise bestehen die Außenschichten im wesentlichen aus einer Palladium-Silber-Legierung, bevorzugt mit einem Silberanteil von wenigstens 25 Gew.-%. Eine Palladium-Folie bläht sich nämlich bei Aufnahme von Wasserstoff merklich auf und wird spröde und rissig. Die Dimensionsstabilität wird durch den Zusatz von Silber verbessert.

Die Kernschicht ist bevorzugt eine Folie. Die übrigen Schichten können durch Beschichtung nacheinander auf die Kernschicht aufgebracht werden. Die Beschichtung kann durch Sputtering, Pulverbeschichtung, Aufdampfen und der-

- 6 -

gleichen erfolgen. Auch die übrigen Schichten können Folien sein. In diesem Fall kann das Aufbringen dieser Folienschichten durch Kaschieren erfolgen.

Da die Kernschicht aus einem Material besteht, das im Vergleich zu den Außenschichten zwar eine höhere Übergangsenergie, dafür aber auch ein besseres
5 Diffusionsvermögen für Wasserstoff aufweist, kann sie dicker als jede der übrigen Schichten sein und so für die gewünschte Stabilität des Sperrschichtverbundes, der Elektrolytmembran oder gar der gesamten Brennstoffzelle sorgen.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beispielhaft anhand der beigefügten Zeichnungen näher beschrieben.

10 FIG. 1 ist ein schematischer Querschnitt durch eine Polymermembran-Brennstoffzelle in einer ersten Ausführungsform;

FIG. 2 ist ein schematischer Querschnitt durch eine Polymermembran-Brennstoffzelle in einer zweiten Ausführungsform;

15 FIG. 3 ist ein schematischer Querschnitt durch eine Polymermembran-Brennstoffzelle in einer dritten Ausführungsform; und

FIG. 4 und 5 zeigen in einem vergrößerten Ausschnitt Abwandlungen des Sperrschichtverbunds der in den FIG. 1 bis 3 gezeigten Brennstoffzellen.

Die FIG. 1 zeigt schematisch den Aufbau einer Polymermembran-Brennstoffzelle in einer ersten Ausführungsform. Die Brennstoffzelle weist eine Anode 10 und eine Kathode 12 sowie einen zwischen diesen liegenden Elektrolyten 14 auf. Links von der Anode 10 befindet sich der sogenannte Anodengasraum und rechts von der Kathode 12 der Kathodengasraum. Der Elektrolyt 14 ist eine
20 protonenleitende Membran in Gestalt einer Folie aus Nafion® R 117, die auf ihrer in der FIG. 1 linken Seite mit der Anode 10 und auf ihrer rechten Seite mit
25 der Kathode 12 beschichtet ist. Für die Elektroden 10, 12 werden katalytische Materialien verwendet, die im Hinblick auf die an den Elektroden 10, 12 statt-

- 7 -

findenden Reaktionen, beispielsweise die Abspaltung von Protonen an der Anode 10 und die Rekombination und Reaktion der Protonen zu Wasser an der Kathode 12, ausgewählt sind. Als Materialien kommen vor allem Edelmetalle in Frage, bevorzugt werden Platin und Gold, für die Anode 10 auch Platin-
5 Ruthenium-Legierungen. Das Elektrodenmaterial wird in der Regel naßchemisch auf der Elektrolytmembran 14 abgeschieden oder als Pulver mit dieser heißverpreßt. Der Elektrolyt 14 ist ungefähr 200 µm dick, die Elektroden 10, 12 sind jeweils ungefähr 100 µm dick.

Bei der in der FIG. 1 gezeigten ersten Ausführungsform der Brennstoffzelle ist
10 der Elektrolyt 14 in zwei gleich große Lagen 16, 18 unterteilt, zwischen denen ein Sperrschichtverbund 20 liegt. Folglich trennt der Sperrschichtverbund 20 den Anodengasraum vom Kathodengasraum ab. Der Verbund 20 besteht aus zwei Außenschichten 22, 24 sowie einer zwischen diesen liegenden Kernschicht 26. Jede Außenschicht 22, 24 besteht aus Palladium und ist ungefähr 0,5 µm
15 dick, die Kernschicht 26 hingegen ist eine ungefähr 50 bis 100 µm dicke Folie aus Tantal. Zur Herstellung des Verbunds 20 wurden die Außenschichten 22, 24 durch Sputtering auf die Kernschichtfolie 26 aufgebracht.

Die Dicke des Sperrschichtverbunds 20 ist im Hinblick auf die Sperrfunktion ausgewählt, wobei aus Kostengründen – Palladium ist teurer als Tantal – die
20 Kernschicht 26 im Vergleich zu den Außenschichten 22, 24 möglichst dick sein soll. Die Außenschichten 22, 24 müssen wenigstens so dick sein, daß die Wasserstoffatome möglichst leicht in die Kernschicht 26 eintreten und diese auf der anderen Seite wieder verlassen können.

An Hand der in der FIG. 1 gezeigten Ausführungsform einer Brennstoffzelle
25 wird nun die Funktionsweise einer mit Wasserstoff betriebenen Polymermembran-Brennstoffzelle beschrieben.

Dem Anodengasraum wird kontinuierlich molekularer Wasserstoff H_2 als Brennstoff zugeführt. An der Anode 10 wird ein Wasserstoffmolekül H_2 katalytisch in zwei Protonen H^+ und zwei Elektronen e^- aufgespalten. Die Elektronen

e^- werden durch einen nicht dargestellten Stromabnehmer zu einem ebenfalls nicht dargestellten elektrischen Verbraucher geführt. Sie gelangen von dem Verbraucher über einen nicht dargestellten zweiten Stromabnehmer zu der Kathode 12.

5 Die an der Anode 10 erzeugten Protonen H^+ treten in die anodenseitige Elektrolytlage 16 ein und wandern durch diese bis zu der anodenseitigen Außenschicht 22. Dort rekombinieren sie mit Elektronen e^- zu Wasserstoffatomen H, die unter Bildung von Palladiumhydrid von der Außenschicht 22 aufgenommen werden. Die für die Rekombination erforderlichen Elektronen e^- stammen von
10 der kathodenseitigen Außenschicht 24, wie weiter unten erklärt werden wird, und sind durch die Kernschicht 26 gewandert.

Die in dem Palladium der Außenschicht 22 gelösten Wasserstoffatome H diffundieren durch das Metallgitter bis zu der Grenzfläche mit der Kernschicht 26, wo sie unter Bildung von Tantalhydrid in diese eintreten. Sie diffundieren
15 durch die Kernschicht 26 hindurch, weiter unter Umwandlung in Tantalhydrid in die kathodenseitige Außenschicht 24 hinein und verlassen diese unter Aufspaltung in Protonen H^+ und Elektronen e^- in die kathodenseitige Elektrolytlage 18 hinein. Diese Elektronen e^- wandern, wie oben erwähnt, durch die kathodenseitige Außenschicht 24 und die Kernschicht 26 zu der anodenseitigen Außenschicht 22. Die Protonen H^+ gelangen durch die kathodenseitige Elektrolytlage 18 zu der Kathode 12, an der sie sich mit den über den äußeren Verbraucherkreis zugeführten Elektronen e^- und dem Sauerstoff O_2 , der dem Kathodengasraum kontinuierlich zugeführt wird, zu Wasser H_2O verbinden. Das Reaktionsprodukt Wasser H_2O wird kontinuierlich aus dem Kathodengasraum
20 abgeleitet.
25

Der Sperrschichtverbund 20 läßt also nur atomaren Wasserstoff H durch, während er für den molekularen Wasserstoff H_2 als Sperre dient.

Neben der in der FIG. 1 gezeigten Anordnung des Sperrschichtverbunds 20 innerhalb des Elektrolyten 14 sind auch andere Anordnungen möglich, bei denen der Sperrschichtverbund 20 an der anodenseitigen oder der kathodenseitigen Außenfläche des Elektrolyten 14 angeordnet ist, wie im folgenden an Hand der
5 FIG. 2 und 3 näher beschrieben wird.

In der FIG. 2 ist eine Polymermembran-Brennstoffzelle in einer entsprechenden zweiten Ausführungsform dargestellt, bei der der Sperrschichtverbund 20 an der Anodenseite eines einlagigen Elektrolyten 14 angebracht ist. Diese Anordnung ist besonders für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle geeignet, da hierdurch vermieden wird, daß das dem Anodengasraum zugeführte Wasser H_2O in
10 den Elektrolyten 14 eindringt und dieser aufquillt. Wie zu erkennen ist, grenzt an die Anode 10 zunächst die anodenseitige Außenschicht 22 an, und erst an die kathodenseitige Außenschicht 24 grenzt der Elektrolyt 14 an.

An Hand der in der FIG. 2 gezeigten Ausführungsform einer Brennstoffzelle
15 wird nun die Funktionsweise einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle beschrieben.

Dem Anodengasraum werden kontinuierlich Methanol CH_3OH und Wasser H_2O zugeführt, die an der Anode zu Kohlendioxid CO_2 , Protonen H^+ und Elektronen e^- reagieren. Die Elektronen e^- werden, wie bereits zuvor in Zusammenhang mit der Fig. 1 beschrieben wurde, durch einen nicht dargestellten Verbraucherstromkreis zu der Kathode 12 geleitet. Die Protonen H^+ treten unter Rekombination mit Elektronen e^- , die von der kathodenseitigen Außenschicht 24 stammen, unter Hydridbildung in die anodenseitige Außenschicht 22 ein, diffundieren, wie zuvor beschrieben, durch den Sperrschichtverbund 20 und
20 gelangen als Protonen H^+ unter Abspaltung von Elektronen e^- von der kathodenseitigen Außenschicht 24 in den Elektrolyten 14. Die Protonen H^+ wandern durch den Elektrolyten 14 zur Kathode 12, wo sie mit den Elektronen e^- aus dem Verbraucherkreis und mit dem dem Kathodengasraum kontinuierlich zu-
25

geführten Sauerstoff O_2 zu Wasser H_2O reagieren, das kontinuierlich abgeleitet wird.

Der Sperrschichtverbund 20 läßt also nur atomaren Wasserstoff H durch, während er für größere Moleküle, also insbesondere Methanol CH_3OH und Wasser H_2O als Sperre zwischen den beiden Gasräumen dient.

Die in der FIG. 2 dargestellte Brennstoffzelle kann wie folgt hergestellt werden. Auf die Kernschicht 26 werden zunächst die beiden Außenschichten 22, 24, beispielsweise durch Sputtering, aufgebracht. Dann wird auf die anodenseitige Außenschicht 22 die Anode 10 aufgebracht, was ebenfalls durch Sputtering erfolgen kann. Auf die kathodenseitige Außenschicht 24 wird der Elektrolyt 14 aufgebracht. Die der Außenschicht 24 gegenüberliegende Fläche des Elektrolyten 14 wird mit der Kathode 12 beschichtet, beispielsweise durch Sputtering oder chemische Naßabscheidung.

Die FIG. 3 zeigt eine Polymermembran-Brennstoffzelle in einer dritten Ausführungsform, die eine Abwandlung der in der FIG. 2 gezeigten Brennstoffzelle darstellt. Die Abwandlung besteht darin, daß die Anodenschicht 10 der Brennstoffzelle der FIG. 2 fehlt und statt dessen die anodenseitige Außenschicht 22 der FIG. 2 als Anode dient; es sind sozusagen die Außenschicht 22 der FIG. 2 und die Anode 10 der FIG. 2 in einer Kombinationsschicht 28 zusammengefaßt. Diese Kombinationsschicht 28 besteht im wesentlichen aus einer Mischung, die als erste Komponente das Material der Anode 10 der FIG. 2, also beispielsweise Platin, und als zweite Komponente das Material der Außenschicht 22 der FIG. 2, also beispielsweise Palladium, enthält. Die Mischung kann eine Legierung dieser Metalle sein, es sind aber auch andere Mischungstypen möglich. Die Kombinationsschicht 28 kann durch Sputtering auf die Kernschicht 26 aufgebracht werden, wobei als Targetmaterial eine Platin-Palladium-Legierung verwendet wird.

Die Außenschicht 22 kann aber auch unverändert, also ohne Zusatz von Platin als Anode eingesetzt werden, da die Anodenreaktionen auch mit Palladium als Katalysator ablaufen.

Die zuvor in Zusammenhang mit der FIG. 3 beschriebene Abwandlung läßt sich auch analog auf die Kathodenseite übertragen. Dann dient die kathodenseitige Außenschicht 24 der FIG. 2, allein oder als Kombinationsschicht, als Kathode.

Es wird darauf hingewiesen, daß die beiden Außenschichten 22, 24 auch aus unterschiedlichen Materialien bestehen können. So kann beispielsweise der Gehalt an Palladium unterschiedlich sein, oder es kann die eine Außenschicht aus Palladium und die andere aus einer Palladium-Silber-Legierung bestehen. Auch die Kernschicht 26 muß nicht unbedingt Tantal als Hauptbestandteil aufweisen. Für den Hauptbestandteil kommen auch Niob oder eine Mischung aus Tantal und Niob, sowie Niob-, Tantal- und Niob-Tantal-Legierungen in Frage. Die Kernschicht 26 kann auch Zusätze von in den Außenschichten 22, 24 enthaltenen Stoffen aufweisen. Des weiteren kann zwischen jeder Außenschicht 22, 24 und der Kernschicht 26 wenigstens eine weitere Zwischenschicht liegen.

In der FIG. 4 ist eine Abwandlung des Sperrschichtverbunds 20 gezeigt, der bei den in den FIG. 1, 2 und 3 dargestellten Brennstoffzellen verwendet wird. Zwischen der Kernschicht 26 und der anodenseitigen Außenschicht 22 ist eine Zwischenschicht 30 angeordnet. Die Zwischenschicht 30 kann im wesentlichen aus einer Legierung bestehen, die im wesentlichen den Hauptbestandteil der benachbarten, anodenseitigen Außenschicht 22 und den Hauptbestandteil der Kernschicht 26 enthält, sie kann aber auch im wesentlichen aus einer Mischung bestehen, die im wesentlichen das Material der benachbarten, anodenseitigen Außenschicht 22 und das Material der Kernschicht 26 enthält. Wenn also beispielsweise die Kernschicht 26 aus einer Tantallegierung und die anodenseitige Außenschicht 22 aus einer Palladium-Silber-Legierung besteht, dann kann das Material für die Zwischenschicht 30 eine Palladium-Tantal-Legierung sein, aber auch beispielsweise eine Mischung, bevorzugt Legierung, aus der Palladium-Silber-Legierung und der Tantallegierung.

- 12 -

Für die Zwischenschicht 30 kommen aber auch andere Materialien in Frage, solange sie ein ausreichendes Diffusionsvermögen für die Wasserstoffatome bieten. So kann für die Kernschicht 26 und die Außenschicht 22 des vorigen Beispiels die Zwischenschicht 30 auch im wesentlichen aus Niob oder einer Nioble-
5 gierung oder Vanadium oder einer Vanadiumlegierung oder einer Mischung, vorzugsweise Legierung, aus zwei oder mehr dieser Stoffe sein. Auch zwischen der kathodenseitigen Außenschicht 24 und der Kernschicht 26 können auf ähnliche Art und Weise Zwischenschichten 32 angeordnet sein, wie in der FIG. 5 dargestellt ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Brennstoffzelle mit einem protonenleitfähigen Elektrolyten (14), einer Anode (10) und einer Kathode (12), dadurch **gekennzeichnet**, daß sie wenigstens einen wasserstoffdurchlässigen Sperrschichtverbund (20) aufweist, der zwei
5 Außenschichten (22, 24) und eine zwischen diesen angeordnete Kernschicht (26) umfaßt, daß jede Außenschicht (22, 24) im wesentlichen aus Palladium und/oder einer Legierung auf Basis von Palladium besteht, und daß die Kernschicht (26) im wesentlichen aus Niob und/oder Tantal und/oder einer Legierung auf Basis eines dieser Metalle besteht.
- 10 2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Elektrolyt (14) zwei Lagen (16, 18) umfaßt, zwischen denen ein Sperrschichtverbund (20) angeordnet ist.
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß ein Sperrschichtverbund (20) zwischen einer der Elektroden (10, 12) und dem
15 Elektrolyten (14) angeordnet ist.
4. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß wenigstens eine der Elektroden (10, 12) als Sperrschichtverbund (20) ausgebildet ist.
5. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **ge-**
20 **kennzeichnet**, daß zumindest zwischen einer der Außenschichten (22, 24) und der Kernschicht (26) wenigstens eine Zwischenschicht (30, 32) angeordnet ist.
6. Brennstoffzelle nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Zwischenschicht (30, 32) im wesentlichen aus einer Legierung besteht, die im wesentlichen den Hauptbestandteil der benachbarten Außenschicht (22, 24) und
25 den Hauptbestandteil der Kernschicht (26) enthält.

7. Brennstoffzelle nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Zwischenschicht (30, 32) im wesentlichen aus einer Mischung besteht, die im wesentlichen das Material der benachbarten Außenschicht (22, 24) und das Material der Kernschicht (26) enthält.
- 5 8. Brennstoffzelle nach Anspruch 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Kernschicht (26) im wesentlichen aus Tantal und/oder einer Legierung auf Basis von Tantal besteht, und daß die Zwischenschicht (30, 32) im wesentlichen aus Niob und/oder Vanadium und/oder einer Legierung auf Basis eines dieser Metalle und/oder einer Palladium-Tantal-Legierung besteht.
- 10 9. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß wenigstens eine der Außenschichten (22, 24) im wesentlichen aus einer Palladium-Silber-Legierung besteht.
10. Brennstoffzelle nach Anspruch 9, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Silber wenigstens 25 Gew.-% beträgt.
- 15 11. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Kernschicht (26) eine Folie ist.
12. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß wenigstens eine der Außenschichten (22, 24) eine Folie ist.
- 20 13. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Kernschicht (26) dicker als jede der übrigen Schichten (22, 24, 30, 32) ist.

1/2

FIG. 1

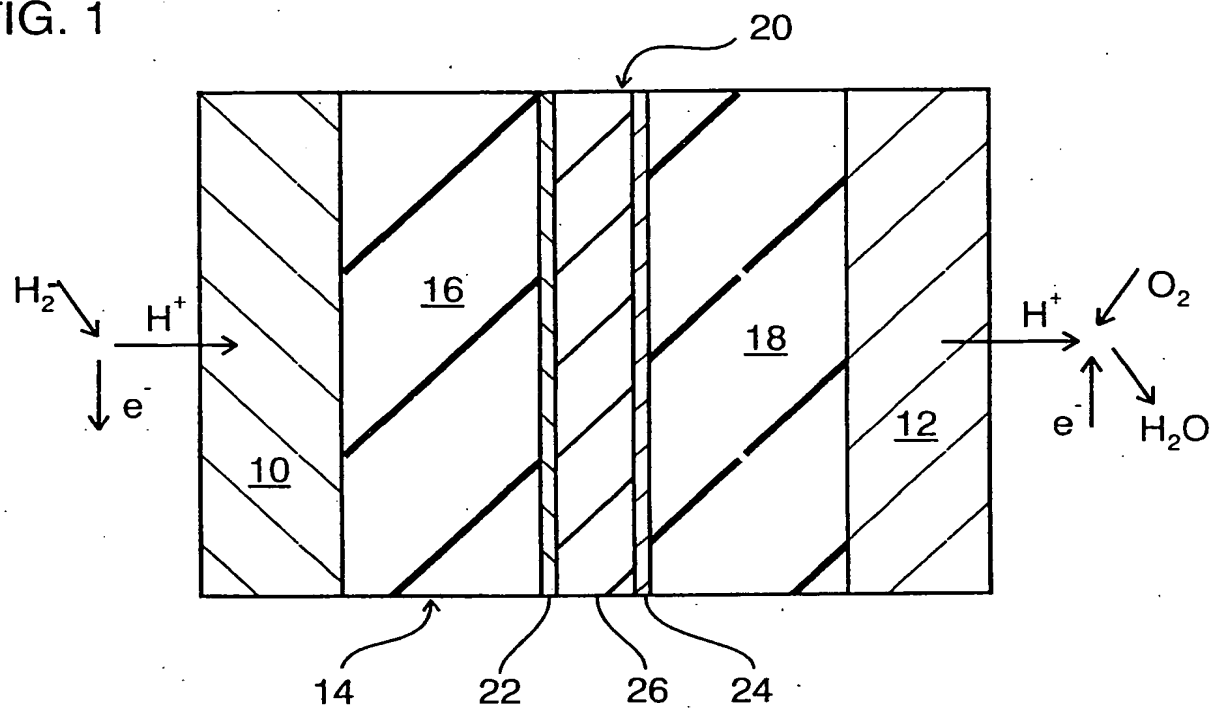
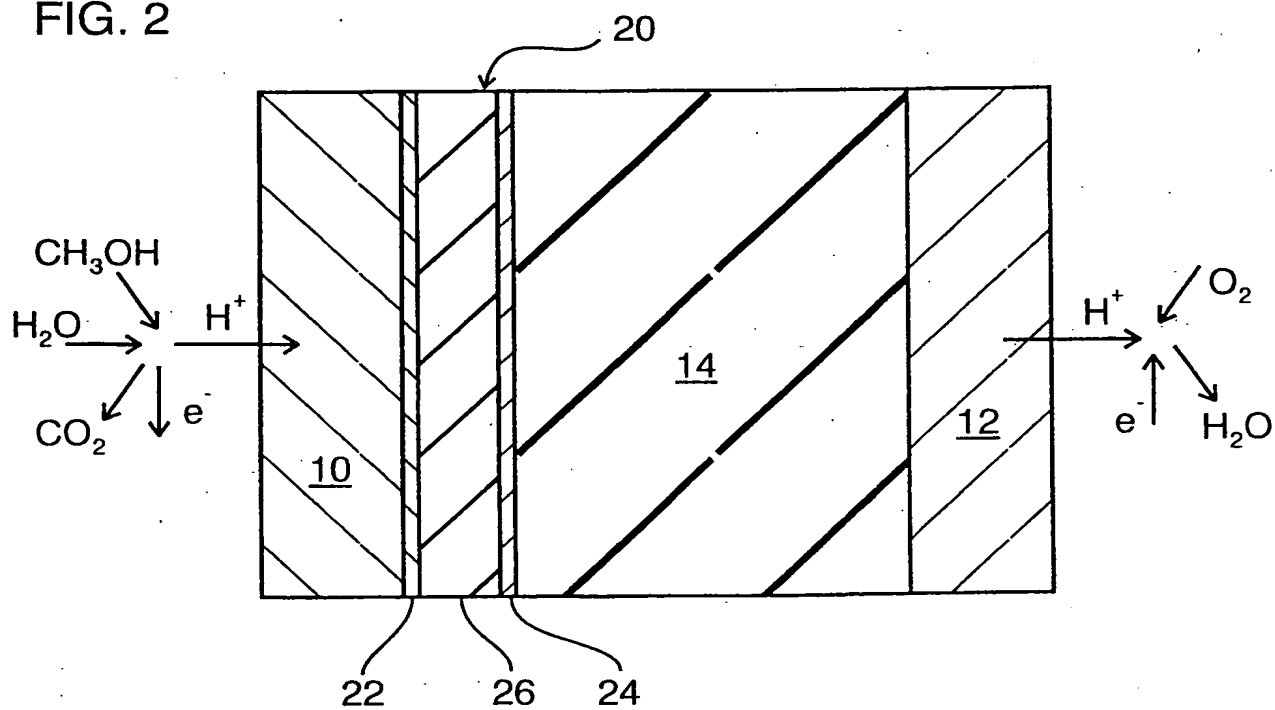


FIG. 2



2/2

FIG. 3

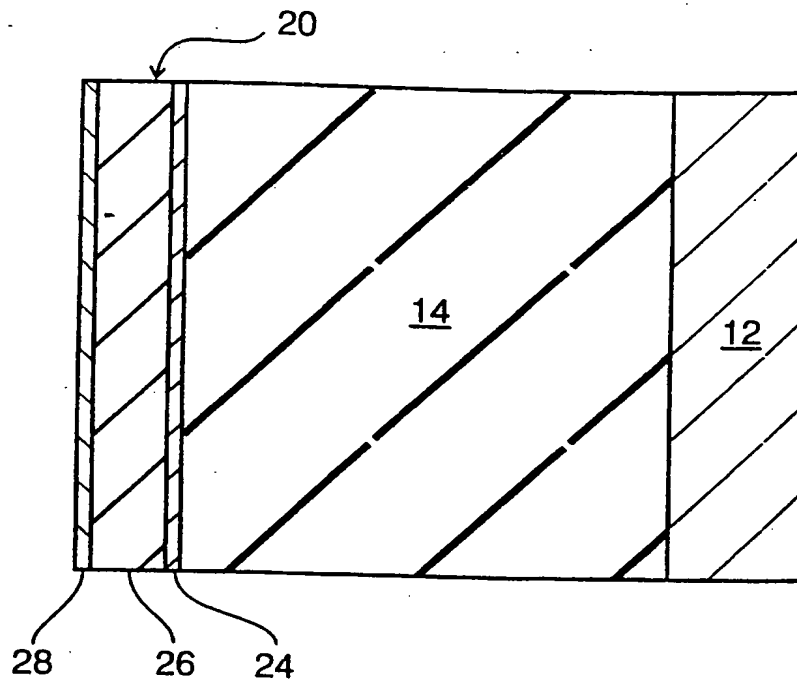


FIG. 4

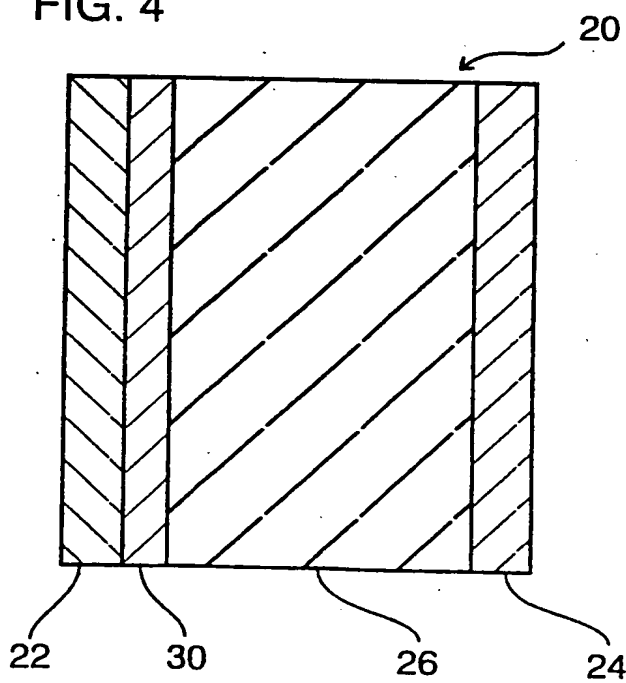
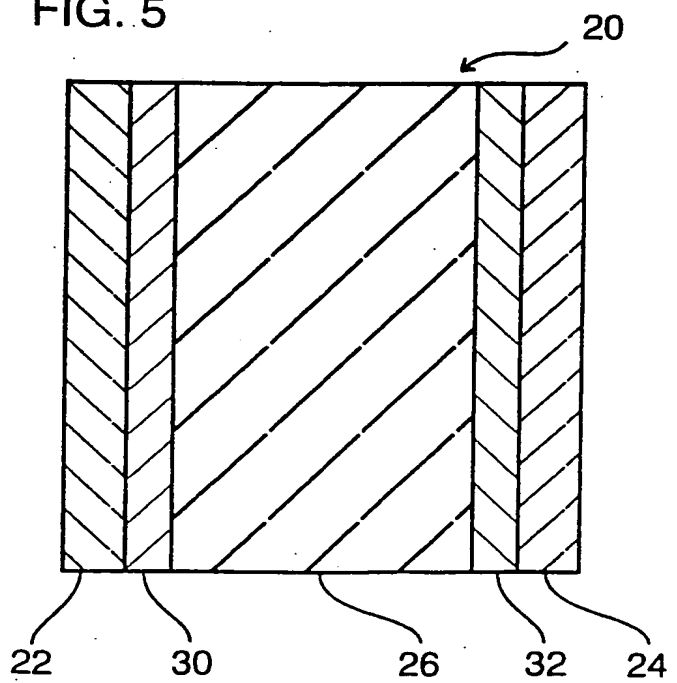


FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .lional Application No

PCT/DE 99/00108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01M8/10 H01M8/02 C23C14/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 29752 A (DU PONT ;GROT WALTHER GUSTAV (US); RAJENDRAN GOVINDARAJULU (US)) 26 September 1996 see page 14, line 20 - page 15, line 23; claims 18,27,29; figure 1 see page 19, line 23 - line 29 ---	1
A	EP 0 631 337 A (TANAKA PRECIOUS METAL IND ;WATANABE MASAHIRO (JP)) 28 December 1994 see column 2, line 55 - column 3, line 28; figure 1; example 1 ---	1
A	DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1 June 1994 see page 8, line 14 - line 45; claim 19; figures 1,2; table 1 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 1999

Date of mailing of the international search report

20/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andrews, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/00108

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9629752	A	26-09-1996	EP 0815606 A	07-01-1998
EP 0631337	A	28-12-1994	JP 7090111 A	04-04-1995
			US 5766787 A	16-06-1998
DE 4241150	C	01-06-1994	WO 9414203 A	23-06-1994
			DE 59306542 D	26-06-1997
			EP 0672305 A	20-09-1995
			JP 8504293 T	07-05-1996
			US 5723086 A	03-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00108

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01M8/10 H01M8/02 C23C14/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 29752 A (DU PONT ;GROT WALTHER GUSTAV (US); RAJENDRAN GOVINDARAJULU (US)) 26. September 1996 siehe Seite 14, Zeile 20 - Seite 15, Zeile 23; Ansprüche 18,27,29; Abbildung 1 siehe Seite 19, Zeile 23 - Zeile 29	1
A	EP 0 631 337 A (TANAKA PRECIOUS METAL IND ;WATANABE MASAHIRO (JP)) 28. Dezember 1994 siehe Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 3, Zeile 28; Abbildung 1; Beispiel 1	1
A	DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1. Juni 1994 siehe Seite 8, Zeile 14 - Zeile 45; Anspruch 19; Abbildungen 1,2; Tabelle 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Mai 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andrews, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00108

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9629752	A	26-09-1996	EP	0815606 A	07-01-1998
EP 0631337	A	28-12-1994	JP	7090111 A	04-04-1995
			US	5766787 A	16-06-1998
DE 4241150	C	01-06-1994	WO	9414203 A	23-06-1994
			DE	59306542 D	26-06-1997
			EP	0672305 A	20-09-1995
			JP	8504293 T	07-05-1996
			US	5723086 A	03-03-1998